

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-262372
(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.CI. C23C 30/00
C23C 18/32
C23C 18/50
C23C 28/00
C25D 5/48
C25D 7/00
C25D 7/06
H05K 1/09
H05K 3/00

(21)Application number : 2000-075429 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
(22)Date of filing : 17.03.2000 (72)Inventor : TAKE MORIO
IKEGUCHI NOBUYUKI
KATO SADAHIRO

(54) DOUBLE-FACE TREATED COPPER FOIL SUITABLE FOR CARBON- DIOXIDE LASER PERFORATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a double-face treated copper foil where a through hole and/or a blind via hole can be formed by means of direct carbon-dioxide laser irradiation.

SOLUTION: The double-face treated copper foil suitable for carbon-dioxide laser perforating can be manufactured by applying cobalt treatment, nickel treatment or nickel alloy treatment to at least one side, or the side to be used as an outer layer, of the double-face treated copper foil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Double-sided processing copper foil suitable for the carbon-dioxide-laser perforation to which one side of the side used for an outer layer at least of double-sided processing copper foil is characterized by cobalt processing, nickel-processing or nickel-alloy processing.

[Claim 2] Double-sided processing copper foil according to claim 1 characterized by giving rustproofing on this side by which nickel cobalt processing and processing or nickel-alloy processing was carried out.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention -- a carbon dioxide laser -- a direct copper-foil face -- irradiating -- the breakthrough of a minor diameter, and/or blind beer -- it is related with the double-sided processing copper foil which formed in the irradiation side of a carbon dioxide laser at least the copper foil surface treatment which can form a hole. The copper-clad sheet which irradiated the carbon dioxide laser directly and opened the hole of a minor diameter on the copper-clad sheet fits creation of the high-density printed wired board mainly used as a small and lightweight semiconductor plastic package, a mother board, etc. using this copper foil.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, that by which the high-density printed wired board used for a semiconductor plastic package etc. performed surface treatment to surface copper foil was not used. moreover, a hole -- in processing, the breakthrough had ended by the drilling by the mechanical drill etc. In recent years, the aperture is becoming still smaller and the design by the aperture below 0.15mmphi has been carried out. When the hole of such a minor diameter was opened, there is a fault, like a working speed is slow and the problem had arisen in productivity, workability, etc. moreover, blind beer -- the hole formed the hole by the carbon dioxide laser of low energy, after carrying out etching removal of the copper foil of the position which carries out perforation in advance. This process had lamination adhesion of an etching film, exposure, development, etching, a film ablation process, etc., it required time and there was a problem in workability etc.

[0003] Moreover, the hole of the same size is beforehand opened in the copper foil of the front reverse side by the predetermined method using the negative film. Furthermore, what formed beforehand the same hole also as the copper foil of a inner layer by etching has been arranged, when it was going to form the hole which penetrates the front reverse side by the carbon dioxide laser, position gap of inner layer copper foil and the crevice between an up-and-down hole and a land were produced, and there was a fault of being unable to form the land of a faulty connection and the front reverse side.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention offers the double-sided processing copper foil which solved the above trouble and which irradiates on direct copper foil and can carry out perforation of the carbon dioxide laser. the copper-clad sheet created using this -- direct irradiation of a carbon dioxide laser -- the breakthrough of a minor diameter, and/or blind beer -- a hole can be formed easily and it excels in workability, processability, etc.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention relates to the double-sided processing copper foil which has the copper foil surface treatment which irradiates on a direct copper-foil face and can carry out perforation of the carbon dioxide laser. At least one side is cobalt processing, nickel-processed or nickel-alloy processed, and, generally, as for this double-sided processing copper foil, well-known copper foil mat side processing is performed to the field of an opposite side with this processing side. Cobalt processing, above-mentioned natural nickel processing, or natural above-mentioned nickel-alloy processing can also be used for this mat side. These processings perform rustproofing on a front face, in order to avoid transformation of rust etc., if it remains as it is. This rustproofing forms a mixed coat with a chromic-acid ghost, a chromic-acid ghost, zinc, and/or a zincic-acid ghost preferably, although there is especially no limitation.

[0006] if what was used as the copper-clad sheet using this surface treatment copper foil irradiates a carbon dioxide laser directly from on this copper foil -- the breakthrough of a minor diameter, and/or blind beer -- while it is possible to open a hole easily and being able to save time, such as carrying out etching removal of the copper foil in advance, the hole of a minor diameter can create efficiently at high speed the carbon dioxide laser of the energy preferably chosen from 10-60mJ in the output of a carbon dioxide laser -- upper shell irradiation of direct copper foil -- carrying out -- the breakthrough of 80-180 micrometers of apertures, and/or blind beer -- a hole is formed in a pore, the barricade of copper foil occurs after processing. Although a barricade can also be taken by mechanical polish, etching by the medical fluid from points, such as a dimensional change, is suitable. Etching removal also of the copper foil barricade is carried out at the same time it sprays a medical fluid and carries out etching removal of a part of surface copper foil after perforation.

[0007] the double-sided copper-clad sheet obtained by carrying out the plating rise of this with copper coating -- using -- the front reverse side -- circuit formation -- carrying out -- a law -- it considers as a printed wired board by the method In order to make the circuit of the front reverse side minute, 2-7 micrometers of copper foil of a front lining are preferably set to 3-5

micrometers. By carrying out like this, there is also no poor generating of short-circuit of a circuit, a pattern piece, etc., and a high-density printed wired board can be created. furthermore, the working speed was alike and quick compared with the case where it opens with a drill, productivity was also good, and the thing excellent also in economical efficiency was obtained [0008]

[Embodiments of the Invention] this invention relates to the double-sided processing copper foil which irradiates a carbon dioxide laser on a direct copper-foil face, and can form a hole. This double-sided processing copper foil performs cobalt processing, nickel processing, or nickel-alloy processing to the irradiation side of a carbon dioxide laser at least. the resin of an opposite side and the field to paste up include the above-mentioned processing -- generally well-known copper foil surface treatment is performed What carried out the field which performed cobalt processing of the double-sided processing copper foil which performed cobalt processing, nickel processing, or nickel-alloy processing, nickel processing, or nickel-alloy processing outside using this, and was used as the copper-clad sheet or the multilayer board continuously or discontinuously is used for perforation. Thus, the perforation of a minor diameter is possible for the copper-clad sheet and multilayer board which were obtained by irradiating a carbon dioxide laser directly on copper foil. although the barricade of the copper foil of the front reverse side and a inner layer occurs after perforation, or it sprays an etching reagent by high pressure in this case -- drawing in -- a hole -- dissolution removal of the barricade of the copper foil of through and an inside-and-outside layer is carried out for inside then, a law -- copper coating of the whole is carried out by the method, circuit formation etc. is performed, and a printed wired board is created

[0009] The mat side processing by plating of copper-cobalt-nickel is made for example, on the copper foil front face by the mat side which becomes the resin side of double-sided processing copper foil. The irregularity of several micrometers is formed in the copper-foil face used for this resin side. Moreover, although you may not be even if irregular, the smaller possible one of irregularity is desirable [the field which performed cobalt processing of this double-sided processing copper foil, nickel processing, or nickel-alloy processing / considering the thin copper-ized processing by the subsequent medical fluid]. After performing such processing, in order to prevent discoloration, rust, etc., the mixed coat processing of generally giving well-known rustproofing with independent coat processing of a chromic-acid compound, a chromic-acid ghost, zinc, and/or a zincic-acid ghost etc. is desirable. Then, silane-coupling-agent processing is performed if needed. That to which the thickness of the copper foil of double-sided processing copper foil generally processed both sides of an electrolytic copper foil with a thickness of 3-12 micrometers is used. Generally as an inner strake, 9-18 micrometers in thickness are used. copper foil -- rolling copper foil and an electrolytic copper foil -- although all are usable, an electrolytic copper foil is desirable as an object for printed wired boards

[0010] The copper-clad sheet created using the double-sided processing copper foil of this invention is the copper-clad sheet and multilayer board with which the layer of the copper of at least one or more layers exists, and that by which base-material reinforcement was carried out, the thing of a film base material, its thing resin independent [without a reinforcement base material], etc. are usable. However, the thing of the glass fabric base material from a rigid point is desirable. moreover -- although a thin thing can be used for the copper foil of the surface made to rival from the beginning when creating a high-density circuit -- suitable -- 9-12-micrometer thick copper foil -- laminate molding -- carrying out -- a carbon dioxide laser etc. -- a hole -- after processing, 2-7 micrometers, suitably, to 3-5 micrometers, it is made thin, and it is used by the etching reagent, carrying out copper coating of the surface copper foil

[0011] the copper-clad sheet with double-sided processing copper foil of this invention and a multilayer board place B stage sheet at the time of laminate molding, and cobalt processing, nickel processing, or a nickel-alloy processing side turns outside / the] double-sided processing copper foil to an outside -- as -- arranging -- the outside -- a stainless steel board -- using it -- heating and pressurization -- laminate molding is preferably carried out to the bottom of a vacuum, and it considers as an one side copper-clad sheet and a double-sided copper-clad sheet Moreover, an inner strake is used, a chemical treatment is performed to a copper foil front face as occasion demands, and laminate molding of the B stage sheet with double-sided processing copper foil is arranged and carried out to the outside. Of course, the method of sticking B stage sheet with double-sided processing copper foil on the bottom of pressurization, and carrying out post heating hardening after that by the heating roller, etc. can be continuously used for an inner strake.

[0012] Generally as a base material of a copper-clad sheet, organic [well-known] and well-known inorganic textile fabrics, and a nonwoven fabric can be used. Specifically as inorganic fiber, fiber, such as E, S, D, and M glass, etc. is mentioned. Moreover, as organic fiber, the fiber of all aromatic polyamides, liquid crystal polyester, and polybenzazole etc. is mentioned. Mixing is sufficient as these. Films, such as a polyimide film, are usable.

[0013] Generally as a resin of the copper-clad sheet used by this invention, well-known thermosetting resin is used. Specifically, an epoxy resin, a polyfunctional cyanic-acid ester resin, a polyfunctional maleimide cyanic-acid ester resin, a polyfunctional maleimide resin, an unsaturation machine content polyphenylene-ether resin, etc. are mentioned, and they are used by one sort or two kinds or more, combining. From the point of the through hole configuration in processing by high carbon-dioxide-laser irradiation of an output, a thermosetting resin constituent 150 degrees C or more has a desirable glass transition temperature, and a polyfunctional cyanic-acid ester-resin constituent is suitable from points, such as moisture resistance, migration-proof nature, and an electrical property after moisture absorption. The same is said of the resin used for an inner strake.

[0014] The polyfunctional cyanic-acid ester compound with a suitable this invention which is a part for thermosetting resin is a compound which has two or more cyanate groups in a molecule. When it illustrates concretely, 1 and 3- or 1,

4-JISHIANATO benzene, 1 and 3, 5-TORISHIANATO benzene, 1, 3-, 1, 4, -, 1, 6-, 1, 8, -, 2, 6- or 2, 7-JISHIANATO naphthalene, 1, 3, 6-TORISHIANATO naphthalene, 4, and 4-JISHIANATOBI phenyl, Screw (4-JISHIANATO phenyl) methane, 2, and 2-screw (4-cyanate phenyl) propane, 2 and 2-screw (3, 5-dibromo 4-cyanate phenyl) propane, The screw (4-cyanate phenyl) ether, a screw (4-cyanate phenyl) thioether, It is cyanate obtained by the reaction of a screw (4-cyanate phenyl) sulfone, tris (4-cyanate phenyl) phosphite, tris (4-cyanate phenyl) phosphate, and a novolak and halogenation cyanogen.

[0015] these -- others -- JP,41-1928,B -- said -- 43-18468 -- said -- 44-4791 -- said -- 45-11712 -- said -- 46-41112 -- said -- the polyfunctional cyanic-acid ester compounds of a publication may be used for 47-26853, JP,51-63149,A, etc. Moreover, the prepolymer of the molecular weight 400-6,000 which has the triazine ring formed of 3 quantification of the cyanate group of these polyfunctional cyanic-acid ester compound is used. the polyfunctional cyanic-acid ester monomer of the above [this prepolymer] -- for example, acids, such as a mineral acid and a Lewis acid, --; sodium alcoholate etc. is obtained by carrying out a polymerization, using salts [, such as a base; sodium carbonate,], such as tertiary amines, etc. as a catalyst In this prepolymer, the unreacted monomer is also contained in part, the gestalt of the mixture of a monomer and a prepolymer is carried out, and such a raw material is used suitable for the use of this invention. It is used making it dissolve in the meltable organic solvent generally.

[0016] Generally as an epoxy resin, a well-known thing can be used. The poly epoxy compounds which specifically epoxidized double bonds, such as the liquefied or solid bisphenol A type epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a phenol novolak type epoxy resin, a cresol novolak type epoxy resin, a cycloaliphatic epoxy resin, a butadiene, a pentadiene, a vinyl cyclohexene, and the JISHIKURO pentyl ether; the poly glycidyl compounds obtained by the reaction with a polyol, hydroxyl-group content silicon resin, and EPOHAROHI drine compounds are mentioned. These may be used by one sort or two kinds or more, combining them.

[0017] Generally as polyimide resin, a well-known thing may be used. Specifically, they are the reactant of polyfunctional maleimide and polyamine, and JP,57-005406,B. The polyimides of the end triple bond of a publication are mentioned. Although it is used even when these thermosetting resin is independent, it is good to use it, considering the balance of a property and combining suitably.

[0018] According to a request, various additives can be blended with the thermosetting resin constituent used by this invention in the range by which the property of constituent original is not spoiled. As these additives, polymerization nature double bond content monomers, such as a unsaturated polyester, and the prepolymers; polybutadiene of those, An epoxidation butadiene, a mallein-ized butadiene, a Butadiene Acrylonitrile, A polychloroprene, a Butadiene Styrene, a polyisoprene, Rubber elastic in the amounts of low-molecular-weight liquefied - macromolecules, such as isobutylene isoprene rubber, a fluororubber, and natural rubber; Polyethylene, Polypropylene, a polybutene, a Polly 4-methyl pentene, polystyrene, An AS resin, ABS plastics, a MBS resin, styrene-polyisoprene rubber, a polyethylene-propylene copolymer, 4-fluoride [ethylene]-6-fluoride [ethylene] copolymers; the amount prepolymers of macromolecules, such as a polycarbonate, a polyphenylene ether, a polysulfone, polyester, and polyphenylene sulfide, or oligomer; polyurethane is illustrated, and it is used suitably. Moreover, in addition to this, according to a request, various additives, such as organic [well-known], an inorganic bulking agent, a color, a pigment, a thickener, lubricant, a defoaming agent, a dispersant, a leveling agent, a photosensitizer, a flame retarder, a brightener, a polymerization inhibitor, and a thixotropy grant agent, combine suitably, and are used. As for the compound which has a reaction machine, a curing agent and a catalyst are suitably blended by the need.

[0019] An insulating inorganic bulking agent can be added in the thermosetting resin constituent used for this invention. Especially as an object for carbon-dioxide-laser perforation, in order to make the configuration of a hole homogeneous, it adds 20 to 70% of the weight preferably ten to 80% of the weight. Especially limitation does not have the kind of insulating inorganic bulking agent. Specifically, talc, baking talc, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a kaolin, an alumina, a wollastonite, a synthetic mica, etc. are mentioned, and it is used, blending one sort or two sorts or more.

[0020] In itself, although a thermosetting resin constituent is hardened by heating, its cure rate is slow, and when inferior to workability, economical efficiency, etc., a well-known heat-curing catalyst can be used for it to thermosetting resin. the amount used -- the thermosetting resin 100 weight section -- receiving -- 0.005 - 10 weight section -- it is 0.01 - 5 weight section preferably

[0021] Protection sheets, such as a metallic foil and a film, can also be adhered and used for given sides, such as cobalt processing of the double-sided processing copper foil of this invention, and nickel processing. Aluminum, iron, stainless steel, etc. are used as a metallic foil. Moreover, as a film, polyester film with thermal resistance, a fluororesin film, 4-methyl pentene -1 film, etc. are used suitably.

[0022] a carbon dioxide laser -- a breakthrough and/or blind beer -- when opening a hole, a direct carbon-dioxide-laser beam is irradiated on a copper-foil face, copper foil is processed, and perforation is performed As for the wavelength of a carbon dioxide laser, 9.3-10.6 micrometers is used. Energy is 10-60mJ suitably. Predetermined pulse irradiation is carried out and perforation is carried out. a breakthrough and/or blind beer -- the method and energy which irradiate the same energy and carry out perforation from the beginning to the last when opening a hole -- on the way -- the method of coming out of and making high, or making low and carrying out perforation and which method may be used

[0023] the perforation in the carbon dioxide laser of this invention -- setting -- a hole -- the barricade of copper foil occurs around As a method of carrying out etching removal of the barricade of the copper generated in the pore Although not limited especially, for example JP,02-22887,A -- said -- 02-22896 -- said -- 02-25089 -- said -- 02-25090 -- said -- 02-59337 -- said --

02-60189 -- said -- 02-166789 -- said -- 03-25995 -- said -- 03-60183 -- said -- 03-94491 -- said -- 04-199592 -- It is based on the method (it is called the SUEP method) of carrying out dissolution removal of the surface of metal with a chemical by which it was indicated in the 04-263488 official report. Generally an etch rate is performed in a second in 0.02-1.0 micrometers /. Moreover, when carrying out etching removal of the copper foil barricade of a inner layer, by carrying out etching removal of a part of front face of copper foil simultaneously, and carrying out to 3-7 micrometers in thickness suitably, a minute pattern can be formed in the copper foil to which copper coating of after that was carried out, and it can consider as a high-density printed wired board.

[0024] Although it is also possible to only arrange a metal plate in order to prevent the injury on the table of the laser machine by laser when a hole penetrates in the rear face of a copper-clad sheet, preferably, the resin layer on which a part of front face [at least] of a metal plate was pasted up is pasted up with the rear-face copper foil of a copper-clad sheet, it arranges, and a metal plate is exfoliated after penetration perforation. Also continuously, perforation can be performed. in this case, the processed hole which performs perforation by the carbon dioxide laser while pouring a copper-clad sheet continuously in the state where it floated in the air -- the case where an about 1-micrometer resin layer remains on a copper foil front face almost comes out to the field which the internal surface and the resin of inner layer copper foil had pasted up although this resin layer is removable in advance by well-known processing generally [DESUMIA processing etc.] before etching -- liquid -- the hole of a minor diameter -- when not arriving at the interior, ***** of the resin layer which remains on the copper foil front face of a inner layer may occur, and it may become a faulty connection with copper coating therefore -- more -- suitable -- first -- a gaseous phase -- a hole -- the interior -- processing -- the residual layer of a resin -- perfccct -- removing -- subsequently -- a hole -- etching removal of the copper foil barricade of the interior and the front reverse side is carried out Although well-known processing is generally usable as gaseous-phase processing, plasma treatment, low voltage ultraviolet-rays processing, etc. are mentioned, for example. Plasma excites a molecule partially by the RF generator, and the low-temperature plasma made to ionize is used for it. Generally the high-speed processing for which this used the shock of ion, and the moderate processing by the radical kind are used, and reactant gas and inert gas are used as a raw gas. As reactant gas, oxygen is mainly used and **** processing is carried out scientifically. As inert gas, argon gas is mainly used. This argon gas etc. is used and physical surface treatment is performed. Physical processing cleans a front face using the shock of ion. Wavelength is the ultraviolet rays of a short field and low ultraviolet rays are 184.9nm and 253.7nm as wavelength. The wavelength of the short wavelength region of a peak is irradiated and decomposition removal of the resin layer is carried out.

[0025] a hole -- although the interior can also perform the usual copper coating -- moreover, copper coating -- a hole -- it can also be suitably filled up with a part of interior more than 80 capacity % Of course in perforation, an excimer laser, an YAG laser, etc. can be used together. Furthermore, combined use of a mechanical drill is also possible.

[0026]

[Example] An example and the example of comparison explain this invention concretely below. In addition, unless it refuses especially, the "section" expresses the weight section.

[0027] It was made to react for 4 hours, having made 150 degrees C fuse an example 12, the 2-screw (4-cyanate phenyl) propane 900 section, and the screw (4-maleimide phenyl) methane 100 section, and agitating them, and the prepolymer was obtained. This was dissolved in the partially aromatic solvent of a methyl ethyl ketone and a dimethylformamide. The bisphenol A type epoxy resin (tradename : Epicoat 1001, product made from oil-ized shell epoxy <stock>) 400 section and the cresol novolak type epoxy resin (tradename : ESCN220 F, product made from the Sumitomo Chemical <stock>) 600 section were added to this, and dissolution mixture was carried out uniformly. Furthermore, the octylic acid zinc 0.4 section was added as a catalyst, dissolution mixture was carried out, the inorganic bulking agent (tradename : baking talc, Japanese talc <stock>, 4 micrometers of mean particle diameters) 2000 section and the black-pigment 8 section were added to this, uniform churning mixture was carried out, and Varnish A was obtained. It sank into the glass cloth with a thickness of 100 micrometers, this varnish A was dried at 150 degrees C, and the prepreg B of 50 % of the weight of glass fabric contents was created for gelation-time (at 170 degree C) 102 seconds.

[0028] The electrolytic copper foil which performed nickel-alloy processing (it is also called <stock> Japan Energy, Y processing, and LD foil) to both sides of double-sided processing copper foil with a thickness of 12 micrometers was put on the front reverse side of the four above-mentioned preps (drawing 1 (1)), the stainless steel board with a thickness of 1.5mm has been arranged on the outside, laminate molding was carried out to the bottom of 200 degrees C, 20 kgf/cm², and the vacuum of 30 or less mmHg for 2 hours, and the double-sided copper clad laminate C was On the other hand, the resin which dissolved polyvinyl alcohol in water was applied to one side of an aluminum foil with a thickness of 50 micrometers, it dried at 110 degrees C for 20 minutes, and the backup sheet D which has a paint film with a thickness of 20 micrometers was created.

[0029] The backup sheet D is put on the double-sided copper-clad sheet C bottom, and it laminates by the heating roller of 100 degrees C and 5kgf, and is output 15mJ by pulse oscillation at a 900-piece direct carbon dioxide laser in 50mm angle about the hole of 100 micrometers of diameters from this copper-clad sheet top. Six shots irradiated and the 70-block breakthrough was opened (drawing 1 (3)). While removing the lower backup sheet, spraying SUEP liquid at high speed and carrying out dissolution removal of the barricade of the front reverse side, surface copper foil was dissolved to 4 micrometers in residual thickness (drawing 1 (4)). After making 15 micrometers of copper coating adhere (drawing 1 (5)), the circuit (a line / space =50 / 50 micrometers), the pewter ball pad, etc. were formed by the existing method, it covered with the plating resist except for the semiconductor chip section, the pad section for bondings, and the pewter ball pad section at least, nickel

and gold plate were performed, and the printed wired board was created. The evaluation result of this printed wired board is shown in Table 1.

[0030] The example 2 epoxy-resin (tradename : Epicoat 1001, product made from oil-ized shell epoxy <stock>) 300 section and the epoxy resin (tradename : ESCN220 F, product made from the Sumitomo Chemical <stock>) 700 section, the dicyandiamide 35 section, 2-ECHIRU 4-methyl imidazole The one section was dissolved in the partially aromatic solvent of a methyl ethyl ketone and a dimethylformamide, stirring mixture was carried out uniformly, and it considered as Varnish E. This varnish E was sunk in and dried to the glass cloth with a thickness of 100 micrometers, it sank in and dried for gelation-time 150 seconds to the prepreg F of 48 % of the weight of contents of a glass fabric, and the glass cloth with a thickness of 50 micrometers, and the prepreg G of 31 % of the weight of contents of a glass fabric was created for gelation-time 170 seconds.

[0031] One sheet of this prepreg F was used, the 12-micrometer general electrolytic copper foil was placed up and down, laminate molding was carried out under 190 degrees C, 20 kgf/cm², and the vacuum of 30 or less mmHg, and the double-sided copper clad laminate H was obtained. After forming the circuit in the front reverse side of this board and performing black copper-oxide processing, it has arranged one prepreg G each on the front reverse side of this board, the electrolytic copper foil with a thickness of 7 micrometers which performed 2.5 micrometers of nickel processings to the shy knee side of general copper foil on the outside has been arranged, laminate molding was carried out similarly, and the four-layer copper-clad sheet I was obtained. The above-mentioned backup sheet D has been arranged to this four-layer copper-clad sheet I down side, and it was made to rival by the heating roller of 100 degrees C and 2kgf (drawing 2 (1)). From the besides side, four shots irradiated by output 10mJ of a carbon dioxide laser, and the breakthrough of 120 micrometers of apertures was opened. moreover, output 11mJ -- two shots -- irradiating -- blind beer of 100 micrometers of apertures -- the hole was opened (drawing 2 (2)) While performing SUEP processing for this whole board and carrying out dissolution removal of the copper foil barricade, after carrying out dissolution removal of the thickness of copper foil to 3 micrometers (drawing 2 (3)), copper coating was performed similarly (drawing 2 (4)), and it considered as the printed wired board similarly. An evaluation result is shown in Table 1.

[0032] In copper-clad sheet creation of example of comparison 1 example 1, although the same conditions as an example 1 performed perforation by the carbon dioxide laser using the copper-clad sheet created using general copper foil (<stock> Japan Energy, JTC-LP), the hole did not open.

[0033] In example of comparison 2 example 2, although the four-layer copper-clad sheet was created using the general copper foil which has not performed nickel processing, black magic (registered trademark) was applied to this front face and the carbon dioxide laser was irradiated on the same conditions from on the, the hole did not open.

[0034] The example of comparison 3 epoxy-resin (tradename : Epicoat 5045, product made from oil-ized shell epoxy <stock>) 2,000 section, the cyanogen JIMIDO 70 section, and the 2-ECHIRU 4-methyl imidazole 2 section were dissolved in the partially aromatic solvent of a methyl ethyl ketone and a dimethylformamide, further, stirring mixture was carried out 800 *****s, uniform distribution of the insulating inorganic bulking agent of an example 1 was carried out, and the varnish was obtained. This was sunk in and dried to the glass cloth with a thickness of 100 micrometers, it sank into the prepreg J of 52 % of the weight of glass contents, and the glass cloth with a thickness of 50 micrometers for gelation-time 140 seconds, and the prepreg K of 52 % of the weight of glass fabric contents was obtained for gelation-time 180 seconds. Two sheets of this prepreg J were used, general 12-micrometer electrolytic copper foil has been arranged to both sides, laminate molding was carried out to the bottom of 180 degrees C, 20 kgf/cm², and the vacuum of 30 or less mmHg, and the double-sided copper clad laminate L was obtained. The 150-micrometer breakthrough was formed in mechanical drilling using this copper clad laminate L. beer -- the hole has not been formed although the carbon dioxide laser of the output of 30mJ(s) was directly irradiated on the copper-foil face in order to open a hole Without performing SUEP processing, copper coating was performed and it considered as the printed wired board similarly. An evaluation result is shown in Table 1.

[0035] In example of comparison 4 example 2, after having carried out etching removal of the vertical copper foil so that it might become 100 micrometers of apertures about the copper foil of the part used as the through hole of a inner layer using the double-sided copper clad laminate H, and forming a circuit, black copper-oxide processing of the copper foil front face was carried out, and the 12-micrometer electrolytic copper foil general on each sheet and its outside has been arranged on both the outside, laminate molding of the prepreg G was carried out on the same conditions as an example 2 to it, and it considered Using this multilayer board, etching removal of the copper foil was carried out, and the hole of 100 micrometers of apertures was opened in the position on the rear face of front which forms a breakthrough (drawing 3 (1)). By the carbon dioxide laser, four shots irradiated by output 15mJ from this front face, and the breakthrough was opened (drawing 3 (2)). The rest performed DESUMIA processing once, performed 15 micrometers of copper coating, without performing SUEP processing like the example 3 of comparison, (drawing 3 (3)), formed the circuit in the front reverse side, and created the printed wired board similarly. An evaluation result is shown in Table 1.

[0036]

Table 1 Term Eye Fruit ** Example Ratio ** Example 1 2 3 4 Table reverse side land copper foil and hole 0 0 0 22 Crevice (micrometer)

Inner layer copper foil and hole - 0 - 36 Position gap (micrometer)

a pattern piece -- and -- 0/200 0/200 52/200 55/200 Short (individual)

Glass transition temperature (degree C) 235 160 139 160 Through hole HI TOSAIKURU examination (%)

100 Cycle 1.1 1.3 1.6 3.9 300 Cycle 1.3 1.7 1.8 6.5 Perforation floor to floor time (minute) 19 14 630 - Migration-proof nature (HAST) (omega) An ordinary state 5x1011 - 1x1011 - 200hrs. 7x108 < 108 500hrs. 6x108 - 700hrs. 4x108 1000hrs. 2x108 [0037] It carried out 70-block (**** 63,000 hole) creation, having used the crevice aperture 100 (carbon dioxide laser) of a <measuring method> 1 front reverse side hole location, or the 150 micrometers (mechanical drill) hole as 1 block of 900 holes. The carbon dioxide laser and the mechanical drill performed perforation, and the maximum of the gap with the copper foil for lands of time and the front reverse side required for opening 63,000 holes and a hole and gap with inner layer copper foil was shown in the copper-clad sheet of one sheet.

2) Create similarly the board with which a hole has not opened in the example of a circuit pattern piece and a short example, and comparison, and they are a line / space =50 / 50 micrometers. After creating the Kushigata pattern, 200 patterns after etching were visually observed with the magnifying glass, and the sum total of a pattern piece and a shorting pattern was shown in the molecule.

3) It measured by the glass-transition-temperature DMA method.

4) through hole thermo-cycle examination each through hole -- 250 micrometers of diameters of a land were created to the hole, 900 holes were connected alternately with the front reverse side, and by 260 degree C, the pewter, the dipping 30-second -> room temperature, and 5 minutes, 1 cycle carried out up to 300 cycle, and showed the maximum of the rate of change of resistance

5) Migration-proof nature (HAST)

It connected at a time alternately [one] with the table reverse side 100 micrometers of apertures, and the 150 micrometers (mechanical drilling) breakthrough by which copper coating was carried out, respectively, as 2 sets of this connected thing became parallel by 150 micrometers between porous walls, a total of 100 sets were created, and it took out after predetermined-time processing in 130 degrees C, 85%RH, and 1.8VDC, and the insulation resistance between the breakthrough walls arranged in parallel was measured.

[0038]

[Effect of the Invention] The double-sided processing copper foil of this invention which performed cobalt processing, nickel processing, or nickel-alloy processing to the irradiation side side of a carbon dioxide laser at least is used. The copper-clad sheet of the gestalt in which the resin layer was formed to the opposite side the breakthrough of 80-180 micrometers of apertures, and/or blind beer -- when a hole is formed, the upper shell direct carbon-dioxide-laser energy of copper foil was irradiated, the hole of a minor diameter could be formed, and it was markedly alike compared with mechanical drilling, and the working speed was quick and has improved sharply about productivity Moreover, while carrying out dissolution removal of the copper foil barricade generated in the pore after that, a part of front face of copper foil is dissolved, 2-7 micrometers in residual thickness, by being suitably referred to as 3-5 micrometers, also in the plating rise by subsequent copper coating, a minute pattern can be formed and a high-density printed wired board can be created.

[Translation done.]

PAT-NO: JP02001262372A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001262372 A
TITLE: DOUBLE-FACE TREATED COPPER FOIL
SUITABLE FOR CARBON-
DIOXIDE LASER PERFORATING
PUBN-DATE: September 26, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKE, MORIO	N/A
IKEGUCHI, NOBUYUKI	N/A
KATO, SADAHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI GAS CHEM CO INC	N/A

APPL-NO: JP2000075429

APPL-DATE: March 17, 2000

INT-CL (IPC): C23C030/00, C23C018/32 , C23C018/50 ,
C23C028/00 , C25D005/48
, C25D007/00 , C25D007/06 , H05K001/09 ,
H05K003/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a double-face treated copper foil where a through hole and/or a blind via hole can be formed by means of direct carbon-dioxide laser irradiation.

SOLUTION: The double-face treated copper foil suitable for carbon-dioxide

laser perforating can be manufactured by applying cobalt treatment, nickel treatment or nickel alloy treatment to at least one side, or the side to be used as an outer layer, of the double-face treated copper foil.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2002-261772

DERWENT-WEEK: 200231

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copper foil processing for carbon
dioxide laser hole opening involves performing cobalt,
nickel or nickel alloy treatment on one or both sides
of the foil

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC [MITN]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0075429 (March 17, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC	
LANGUAGE				N/A
JP 2001262372 A	009	September 26, 2001	C23C 030/00	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP2001262372A		N/A	
2000JP-0075429		March 17, 2000	

INT-CL (IPC): C23C018/32, C23C018/50, C23C028/00,
C23C030/00,
C25D005/48, C25D007/00, C25D007/06, H05K001/09,
H05K003/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001262372A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A copper foil (a) is subjected to cobalt, nickel or nickel alloy treatment on one or both of its surfaces, to enable carbon dioxide laser hole-opening.

DETAILED DESCRIPTION - A rust-proof process is further performed on the treated surface.

USE - Surface treatment of copper foils used in high density printed circuits, semiconductor packages and mother boards.

ADVANTAGE - The treated foil has high strength, which enables formation of minute patterns for high density printed circuits. Generation of burr is prevented, with improved productivity. Carbon dioxide laser hole-opening is quickly performed.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure explains the copper foil treatment process.

Copper foil a

Through-hole formed by carbon dioxide laser c

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: COPPER FOIL PROCESS CARBON LASER HOLE OPEN PERFORMANCE COBALT
NICKEL NICKEL ALLOY TREAT ONE SIDE FOIL

DERWENT-CLASS: L03 U11 V04

CPI-CODES: L03-H04E3; L03-H04E9;

EPI-CODES: U11-C05G2C; V04-R02P;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-077718

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-203378

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-262372

(P2001-262372A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl.
C 23 C 30/00
18/32
18/50
28/00
C 25 D 5/48

識別記号

F I
C 23 C 30/00
18/32
18/50
28/00
C 25 D 5/48

テマコード(参考)
B 4 E 3 5 1
4 K 0 2 2
4 K 0 2 4
C 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-75429(P2000-75429)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(22)出願日 平成12年3月17日(2000.3.17)

(72)発明者 岳 杜夫

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者 池口 信之

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(74)代理人 100086128

弁理士 小林 正明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭酸ガスレーザー孔あけに適した両面処理銅箔。

(57)【要約】

【課題】 炭酸ガスレーザーを直接照射して貫通孔及び/又はブラインドピア孔を開けることができる両面処理銅箔を提供する。

【解決手段】 両面処理銅箔の少なくとも外層に使用される側の片面にコバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理を施した炭酸ガスレーザーの孔あけに敵した両面処理銅箔。

【効果】 直接炭酸ガスレーザーを照射して貫通孔及び/又はピア孔を開けることができる両面処理銅箔を得ることができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 両面処理銅箔の、少なくとも外層に使用される側の片面が、コバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理されたものであることを特徴とする炭酸ガスレーザー孔あけに適した両面処理銅箔。

【請求項2】 該コバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理された面の上に防錆処理を施すことを特徴とする請求項1記載の両面処理銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭酸ガスレーザーを直接銅箔面に照射して小径の貫通孔及び／又はブラインドピア孔を形成できる銅箔表面処理を少なくとも炭酸ガスレーザーの照射側に形成した両面処理銅箔に関する。該銅箔を用い銅張板上に炭酸ガスレーザーを直接照射して小径の孔をあけた銅張板は、小型、軽量の半導体プラスチックパッケージ、マザーボード等として主に使用される高密度プリント配線板の作成に適している。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体プラスチックパッケージ等に用いられる高密度のプリント配線板は、表層の銅箔には表面処理を施したものは使用されなかった。又、孔加工において、貫通孔はメカニカルドリルによるドリリング等であけていた。近年、ますます孔径が小さくなってきており、 0.15mm 以下の孔径での設計が実施されてきている。このような小径の孔をあける場合、加工速度が遅い等の欠点があり、生産性、作業性等に問題が生じていた。また、ブラインドピア孔は、事前に孔あけする位置の銅箔をエッチング除去してから、低エネルギーの炭酸ガスレーザーで孔を形成していた。この工程は、エッチングフィルムのラミネート接着、露光、現像、エッチング、フィルム剥離工程などがあって時間を要し、作業性等に問題があった。

【0003】また、表裏の銅箔にあらかじめネガフィルムを使用して所定の方法で同じ大きさの孔をあけておき、更には内層の銅箔にも同様の孔を予めエッチングで形成したものを配置しておき、炭酸ガスレーザーで表裏を貫通する孔を形成しようとすると、内層銅箔の位置ズレ、上下の孔とランドとの隙間を生じ、接続不良、及び表裏のランドが形成できない等の欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の問題点を解決した、炭酸ガスレーザーを直接銅箔面上に照射して孔あけができる両面処理銅箔を提供する。これを用いて作成された銅張板は、炭酸ガスレーザーの直接照射により、小径の貫通孔及び／又はブラインドピア孔を容易に形成でき、作業性、加工性等に優れている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭酸ガスレーザーを直接銅箔面上に照射して孔あけができる銅箔表面処

10

20

30

40

理を有する両面処理銅箔に関する。この両面処理銅箔は、少なくとも片面がコバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理されており、この処理面とは反対側の面に一般に公知の銅箔マット面処理が施されている。このマット面には、もちろん上記のコバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理も使用できる。これらの処理はそのままでは錆等の変質を避けるために、表面に防錆処理を行う。この防錆処理は、特に限定はないが、好ましくはクロム酸化物、クロム酸化物と亜鉛及び／又は亜鉛酸化物との混合皮膜を形成する。

【0006】この表面処理銅箔を用いて銅張板としたものは、この銅箔上から炭酸ガスレーザーを直接照射すると、小径の貫通孔及び／又はブラインドピア孔を容易にあけることが可能であり、事前に銅箔をエッチング除去するなどの時間を節約できるとともに、高速で小径の孔が効率的に作成できる。炭酸ガスレーザーの出力において、好ましくは $10\sim60\text{mJ}$ から選ばれたエネルギーの炭酸ガスレーザーを直接銅箔の上から照射して孔径 $8.0\sim18.0\mu\text{m}$ の貫通孔及び／又はブラインドピア孔を形成する。加工後、孔部には銅箔のバリが発生する。機械的研磨でバリをとることもできるが、寸法変化等の点から、薬液によるエッチングが好適である。孔あけ後に薬液を吹き付けて表層の銅箔の一部をエッチング除去すると同時に銅箔バリをもエッチング除去する。

【0007】これを銅メッキでメッキアップして得られる両面銅張板を用い、表裏に回路形成を行い、定法にてプリント配線板とする。表裏の回路を細密にするためには、表裏層の銅箔を $2\sim7\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim5\mu\text{m}$ とする。こうすることにより、回路のショートやパターン切れ等の不良の発生もなく、高密度のプリント配線板を作成することができる。更には、加工速度はドリルであける場合に比べて格段に速く、生産性も良好で、経済性にも優れているものが得られた。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、炭酸ガスレーザーを直接銅箔面上に照射して孔を形成できる両面処理銅箔に関する。この両面処理銅箔は、少なくとも炭酸ガスレーザーの照射側に、コバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理を施したものである。反対面の樹脂と接着する面は、上記処理を含む、一般に公知の銅箔表面処理が施されたものである。これを用いて、コバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理を施した両面処理銅箔の、コバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理を施した面を外側にして逆統的或いは不逆統に銅張板或いは多層板としたものが孔あけに使用される。このようにして得られた銅張板、多層板は、銅箔上に炭酸ガスレーザーを直接照射することにより小径の孔あけが可能である。孔あけ後、表裏及び内層の銅箔のバリが発生するが、この場合、高圧でエッチング液を吹き付けるか、吸引して孔内を通し、内外層の銅箔のバリを溶解除去す

50

る。その後、定法にて全体を銅メッキし、回路形成等を行ってプリント配線板を作成する。

【0009】両面処理銅箔の樹脂側となるマット面には、例えば、銅箔表面に銅-コバルト-ニッケルのメッキによるマット面処理がなされている。この樹脂側に使用される銅箔面には数μmの凹凸が形成されている。又、この両面処理銅箔の、コバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理を施した面は、凹凸があつても無くても良いが、その後の薬液による薄銅化処理を考えると、凹凸はできるだけ小さい方が好ましい。このような処理を施した後、変色、錆等を防ぐためにクロム酸化合物の単独皮膜処理、クロム酸化合物と亜鉛及び/又は亜鉛酸化合物との混合皮膜処理等、一般に公知の防錆処理を施すのが好ましい。その後、必要に応じて、シランカップリング剤処理が施される。両面処理銅箔の銅箔の厚みは、一般には厚さ3~12μmの電解銅箔の両面を処理したもののが使用される。内層板としては厚さ9~18μmが一般に使用される。銅箔は、圧延銅箔、電解銅箔いずれも使用可能であるが、電解銅箔がプリント配線板用としては好ましい。

【0010】本発明の両面処理銅箔を使用して作成される銅張板は、少なくとも1層以上の銅の層が存在する銅張板、多層板であり、基材補強されたもの、フィルム基材のもの、補強基材の無い樹脂単独のもの等が使用可能である。しかしながら、剛性の点からは、ガラス布基材のものが好ましい。又、高密度の回路を作成する場合、張り合わせる表層の銅箔は、最初から薄いものを使用できるが、好適には、9~12μmの厚い銅箔を積層成形しておいて、炭酸ガスレーザーなどで孔加工後、表層の銅箔をエッチング液で2~7μm、好適には3~5μmまで薄くして、銅メッキして使用する。

【0011】本発明の両面処理銅箔付き銅張板、多層板は、積層成形時にBステージシートを置き、その外側に両面処理銅箔を、コバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理面が外側を向くように配置し、その外側にステンレス板を使用して、加熱、加圧、好ましくは真空下に積層成形し、片面銅張板、両面銅張板とする。又、内層板を使用し、必要により銅箔表面に化学処理を施し、その外側に両面処理銅箔付きBステージシートを配し、積層成形する。もちろん、連続的に内層板に加熱ホールドで加圧下に両面処理銅箔付きBステージシートを張り付け、その後、後熟硬化する方法等も使用できる。

【0012】銅張板の基材としては、一般に公知の、有機、無機の繊布、不織布が使用できる。具体的には、無機の繊維としては、E、S、D、Mガラス等の繊維等が挙げられる。又、有機繊維としては、全芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル、ポリベンザールの繊維等が挙げられる。これらは、混抄でも良い。ポリイミドフィルム等のフィルム類も使用可能である。

【0013】本発明で使用される銅張板の樹脂として

は、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用される。具体的には、エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、1種或いは2種類以上が組み合わせて使用される。出力の高い炭酸ガスレーザー照射による加工でのスルーホール形状の点からは、ガラス転移温度が150°C以上の熱硬化性樹脂組成物が好ましく、耐湿性、耐マイグレーション性、吸湿後の電気的特性等の点から多官能性シアン酸エステル樹脂組成物が好適である。内層板に使用する樹脂も同様である。

【0014】本発明の好適な熱硬化性樹脂分である多官能性シアン酸エステル化合物とは、分子内に2個以上のシアナト基を有する化合物である。具体的に例示すると、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などである。

【0015】これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-11712、同46-41112、同47-26853及び特開昭51-63149号公報等に記載の多官能性シアン酸エステル化合物類も用いられ得る。また、これら多官能性シアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアシン環を有する分子量400~6,000のプレポリマーが使用される。このプレポリマーは、上記の多官能性シアン酸エステルモノマーを、例えば酢酸、ルイス酸等の酸類;ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類等の塩基;炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることにより得られる。このプレポリマー中には一部未反応のモノマーも含まれており、モノマーとプレポリマーとの混合物の形態をしており、このような原料は本発明の用途に好適に使用される。一般には可溶な有機溶剤に溶解させて使用する。

【0016】エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、液状或いは粒状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブタジエン、ベンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンチルエーテル等の二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物類;ポリオール、水酸基含有シリコン樹脂類とエポハロヒドリンとの反応によって得られるポリ

グリシジル化合物類等が挙げられる。これらは1種或いは2種類以上が組み合わせて使用され得る。

【0017】ポリイミド樹脂としては、一般に公知のものが使用され得る。具体的には、多官能性マレイミド類とポリアミン類との反応物、特公昭57-005406に記載の末端三重結合のポリイミド類が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、単独でも使用されるが、特性のバランスを考え、適宜組み合わせて使用するのが良い。

【0018】本発明で使用される熱硬化性樹脂組成物には、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、所望に応じて種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、不飽和ポリエステル等の重合性二重結合含有モノマー類及びそのアレボリマー類;ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソブレン、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴム等の低分子量液状~高分子量のelasticなゴム類;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルベンゼン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、スチレン-イソブレンゴム、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類;ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド等の高分子量アレボリマー若しくはオリゴマー;ポリウレタン等が例示され、適宜使用される。また、その他、公知の有機、無機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせて用いられる。必要により、反応基を有する化合物は硬化剤、触媒が適宜配合される。

【0019】本発明に使用する熱硬化性樹脂組成物の中に、絶縁性無機充填剤を添加できる。特に炭酸ガスレーザー孔あけ用としては、孔の形状を均質にするために10~80重量%、好ましくは、20~70重量%添加する。絶縁性無機充填剤の種類は特に限定はない。具体的には、タルク、焼成タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリン、アルミナ、ウォラストナイト、合成雲母等が挙げられ、1種或いは2種以上を配合して使用する。

【0020】熱硬化性樹脂組成物は、それ自体は加熱により硬化するが硬化速度が遅く、作業性、経済性等に劣る場合には、熱硬化性樹脂に対して公知の熱硬化触媒を用い得る。使用量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.005~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。

【0021】本発明の両面処理銅箔のコバルト処理、ニックル処理等の施された側に、金属箔、フィルム等の保護シートを付着して使用することもできる。金属箔としては、アルミニウム、鉄、ステンレス等が使用される。又、フィルムとしては、耐熱性のあるポリエステルフィ

ルム、フッ素樹脂フィルム、4-メチルベンゼン-1フィルム等が好適に使用される。

【0022】炭酸ガスレーザーで貫通孔及び/又はブラインドビア孔をあける場合、直接炭酸ガスレーザービームを銅箔面上に照射して銅箔を加工して孔あけを行う。炭酸ガスレーザーの波長は、9.3~10.6μmが使用される。エネルギーは、好適には10~60mJで、所定パルス照射して孔あけする。貫通孔及び/又はブラインドビア孔をあける場合、最初から最後まで同一エネルギーを照射して孔あけする方法、エネルギーを途中で高くするか、低くして孔あけする方法、いずれの方法でも良い。

【0023】本発明の炭酸ガスレーザーでの孔あけにおいては、孔周囲に銅箔のバリが発生する。孔部に発生した銅のバリをエッチング除去する方法としては、特に限定しないが、例えば、特開平02-22887、同02-22896、同02-25089、同02-25090、同02-59337、同02-60189、同02-166789、同03-25995、同03-60183、同03-94491、同04-199592、同04-263488号公報で開示された、薬品で金属表面を溶解除去する方法(SUEP法と呼ぶ)による。

20 エッチング速度は、一般には0.02~1.0μm/秒で行う。また、内層の銅箔バリをエッチング除去する場合、同時に銅箔の表面の一部をもエッチング除去し、好適には厚さ3~7μmとすることにより、その後の銅メッキされた銅箔に細密なパターンを形成でき、高密度のプリント配線板とすることができる。

【0024】銅張板の裏面には、孔が貫通した場合のレーザーによるレーザーマシンのテーブルの損傷を防ぐために、単に金属板を配置することも可能であるが、好ましくは、金属板の表面の少なくとも一部を接着させた樹脂層を銅張板の裏面銅箔と接着させて配置し、貫通孔あけ後に金属板を剥離する。孔あけは連続的にも行うことができる。この場合、銅張シートは空中に浮かした状態で連続的に流しながら炭酸ガスレーザーで孔あけを行う

加工された孔内部の表層、内層銅箔の樹脂が接着していた面には1μm程度の樹脂層が銅箔表面に残存する場合が殆どである。この樹脂層を、エッチング前にデスマニア処理等の一般に公知の処理で事前に除去が可能であるが、液が小径の孔内部に到達しない場合、内層の銅箔表面に残存する樹脂層の除去残が発生し、銅メッキとの接続不良になる場合がある。従って、より好適には、まず気相で孔内部を処理して樹脂の残存層を完全に除去し、次いで内部及び表層の銅箔バリをエッチング除去する。気相処理としては一般に公知の処理が使用可能であるが、例えばプラズマ処理、低圧紫外線処理等が挙げられる。

プラズマは、高周波電源により分子を部分的に励起し、電離させた低温プラズマを用いる。これは、イオンの衝撃を利用した高速の処理、ラジカル種による穏やかな処理が一般には使用され、処理ガスとして、反応性ガス、不活性ガスが使用される。反応性ガスとしては、主に酸

素が使用され、科学的に用面処理をする。不活性ガスとしては、主にアルゴンガスを使用する。このアルゴンガス等を使用し、物理的な表面処理を行う。物理的な処理は、イオンの衝撃を利用して表面をクリーニングする。低紫外線は、波長が短い領域の紫外線であり、波長として、184.9nm、253.7nm がピークの短波長域の波長を照射し、樹脂層を分解除去する。

【0025】孔内部は、通常の銅メッキを施すことも可能であるが、また銅メッキで孔内部を一部、好適には80容積以上充填することもできる。孔あけにおいては、もちろんエキシマレーザー、YAGレーザー等も併用できる。更には、メカニカルドリルの併用も可能である。

【0026】

【実施例】以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、「部」は重量部を表す。

【0027】実施例1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン900部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン100部を150°Cに熔融させ、攪拌しながら4時間反応させ、プレポリマーを得た。これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した。これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)400部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:ESCN220F、住友化学工業<株>製)600部、を加え、均一に溶解混合した。更に触媒としてオクチル酸亜鉛0.4部を加え、溶解混合し、これに無機充填剤(商品名:焼成タルク、日本タルク<株>、平均粒子径4μm)2000部、及び黒色顔料8部を加え、均一攪拌混合してワニスAを得た。このワニスAを厚さ100μmのガラス織布に含浸し、150°Cで乾燥して、ゲル化時間(at170°C)102秒、ガラス布含有量50重量%のアリプレグBを作成した。

【0028】厚さ12μmの両面処理銅箔の両面にニッケル合金処理(<株>ジャパンエナジー、Y処理、LD箔とも言う)を施した電解銅箔を上記アリプレグ4枚の表裏に置き(図1(1))、その外側に厚さ1.5mmのステンレス板を配置し、200°C、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空中に2時間積層成形して両面銅張積層板Cを得た(図1(2))。一方、ポリビニルアルコールを水に溶解した樹脂を厚み50μmのアルミニウム箔の片面に塗布し、110°Cで20分乾燥して、厚さ20μmの塗膜を有するバックアップシートDを作成した。

【0029】両面銅張板Cの下側にバックアップシートDを置き、100°C、5kgfの加熱ロールでラミネートし、この銅張板の上側から径100μmの孔を50mm角内に90個直接炭酸ガスレーザーで、パルス発振で出力15mJで6ショット照射して、70プロックの貫通孔を開いた(図1(3))。下側のバックアップシートを除去し、SUEP液を高速で吹き付けて、表裏のバリを溶解除去すると同時に、表層の銅箔を残存厚さ4μmまで溶解した(図50

1(4))。銅メッキを15μm付着させた(図1(5))後、既存の方法にて回路(ライン/スペース=50/50μm)、ハンダボールパッド等を形成し、少なくとも半導体チップ部、ポンディング用パッド部、ハンダボールパッド部を除いてメッキレジストで被覆し、ニッケル、金メッキを施し、プリント配線板を作成した。このプリント配線板の評価結果を表1に示す。

【0030】実施例2

エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)300部、及びエポキシ樹脂(商品名:ESCN220F、住友化学工業<株>製)700部、ジアンジアミド35部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドとの混合溶剤に溶解し、均一に攪拌混合してワニスEとした。このワニスEを厚さ100μmのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間150秒、ガラス布の含有量48重量%のアリプレグF、厚さ50μmのガラス織布に含浸、乾燥してゲル化時間170秒、ガラス布の含有量31重量%のアリプレグGを作成した。

【0031】このアリプレグFを1枚使用し、上下に一般の12μmの電解銅箔を置き、190°C、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空中で積層成形し、両面銅張積層板Hを得た。この板の表裏に回路を形成し、黒色酸化銅処理を施した後、この板の表裏にアリプレグGを各1枚配置し、その外側に、一般の銅箔のシャイニ一面にニッケル処理を2.5μm施した、厚さ7μmの電解銅箔を配置し、同様に積層成形し、4層銅張板Iを得た。この4層銅張板Iの下側に上記バックアップシートDを配置して100°C、2kgfの加熱ロールで張り合わせた(図2(1))。この上側から、炭酸ガスレーザーの出力10mJで4ショット照射して孔径120μmの貫通孔を開いた。又、出力11mJで2ショット照射して孔径100μmのブラインドピア孔を開いた(図2(2))。この板の全体をSUEP処理を施して銅箔バリを溶解除去すると同時に銅箔の厚さを3μmまで溶解除去した(図2(3))後、同様に銅メッキを行い(図2(4))、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

【0032】比較例1

実施例1の銅張板作成において、一般の銅箔(<株>ジャパンエナジー、JTC-LP)を用いて作成した銅張板を行い、炭酸ガスレーザーで実施例1と同一条件で孔あけを行なったが、孔はあかなかつた。

【0033】比較例2

実施例2において、ニッケル処理を施していない一般の銅箔を使用して4層銅張板を作成し、この表面に黒マジック(登録商標)を塗り、その上から同一条件で炭酸ガスレーザーを照射したが、孔はあかなかつた。

【0034】比較例3

エポキシ樹脂(商品名:エピコート5045、油化シェルエポキシ<株>製)2,000部、ジアンジミド70部、2-エ

チルー4-メチルイミダゾール2部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、更に実施例1の絶縁性無機充填剤を800部加え、攪拌混合して均一分散してワニスを得た。これを厚さ100 μm のガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間140秒、ガラス含有量52重量%のアリプレグJ、厚さ50 μm のガラス織布に含浸して、ゲル化時間180秒、ガラス布含有量52重量%のアリプレグKを得た。このアリプレグJを2枚使用し、両面に一般の12 μm 電解銅箔を配置し、180°C、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空中に積層成形して両面銅張積層板Lを得た。この銅張積層板Lを用い、メカニカルドリリングにて150 μm の貫通孔を形成した。ビア孔をあけるために30mJの出力の炭酸ガスレーザーを銅箔面上に直接照射したが、孔は形成できなかった。SUEP処理を行わずに、銅メッキを施し、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

*

*【0035】比較例4

実施例2において、両面銅張積層板Hを用い、内層のスルーホールとなる箇所の銅箔を孔径100 μm となるように上下銅箔をエッチング除去し、回路を形成した後、銅箔表面を黒色酸化銅処理し、その両外側にアリプレグGを各1枚置き、その外側に一般の12 μm の電解銅箔を配置し、実施例2と同一条件で積層成形して4層銅張板とした。この多層板を用い、貫通孔を形成する表裏面の位置に孔径100 μm の孔を銅箔をエッチング除去してあけた(図3(1))。この表面から炭酸ガスレーザーで、出力15mJで4ショット照射して貫通孔をあけた(図3(2))。後は比較例3と同様にしてSUEP処理を行わず、デスマニア処理を1回行い、銅メッキを15 μm 施し(図3(3))、表裏に回路を形成し、同様にプリント配線板を作成した。評価結果を表1に示す。

【0036】

表1

項目	実施例		比較例	
	1	2	3	4
表裏ランド銅箔と孔との隙間(μm)	0	0	0	22
内層銅箔と孔との位置ズレ(μm)	—	0	—	36
パターン切れ及びショート(個)	0/200	0/200	52/200	55/200
ガラス転移温度(°C)	235	160	139	160
スルーホール・ヒートサイクル試験(%)				
100サイクル	1.1	1.3	1.6	3.9
300サイクル	1.3	1.7	1.8	6.5
孔あけ加工時間(分)	1.9	1.4	6.3	0
耐マイグレーション性(HAST)(Ω)				
常態	5x10 ¹¹	—	1x10 ¹¹	—
200hrs.	7x10 ⁸		< 10 ⁸	
500hrs.	6x10 ⁸		—	
700hrs.	4x10 ⁸			
1000hrs.	2x10 ⁸			

*の合計を分子に示した。

3)ガラス転移温度

40 DMA法にて測定した。

4)スルーホール・ヒートサイクル試験

各スルーホール孔にランド径250 μm を作成し、900孔を表裏交互につなぎ、1サイクルが、260°C・ハンダ・溶しき30秒→室温・5分で、300サイクルまで実施し、抵抗値の変化率の最大値を示した。

5)耐マイグレーション性(HAST)

孔径100 μm 又は150 μm (メカニカルドリリング)の銅メッキされた貫通孔をそれぞれ表裏交互に1個ずつつなぎ、このつないだものの2組が孔壁間150 μm で平行になるようにして、合計100セット作成し、130°C、85%RH、1.8

【0037】<測定方法>

1)表裏孔位置の隙間

孔径100(炭酸ガスレーザー)又は150 μm (メカニカルドリル)の孔を900孔1ブロックとして、70ブロック(孔計63,000孔)作成した。炭酸ガスレーザー及びメカニカルドリルで孔あけを行い、1枚の銅張板に63,000孔をあけるに要した時間、表裏のランド用銅箔と孔とのズレ、及び内層銅箔とのズレの最大値を示した。

2)回路パターン切れ、及びショート

実施例、比較例で、孔のあいていない板を同様に作成し、ライン/スペース=50/50 μm の樹形パターンを作成した後、拡大鏡でエッチング後の200パターンを目視にて観察し、パターン切れ、及びショートしているパターンを数えて評価した。

11

VDCにて所定時間処理後に取り出し、平行に配列した貫通孔壁間の絶縁抵抗を測定した。

【0038】

【発明の効果】少なくとも炭酸ガスレーザーの照射面側にコバルト処理、ニッケル処理又はニッケル合金処理を施した本発明の両面処理銅箔を使用し、その反対面に樹脂層を形成した形態の銅張板は、孔径80~180μmの貫通孔及び/又はブラインドピア孔を形成する場合、銅箔の上から直接炭酸ガスレーザーエネルギーを照射して小径の孔を形成でき、メカニカルドリリングに比べて格段に加工速度が速く、生産性について大幅に改善できた。又、その後、孔部に発生した銅箔バリを溶解除去すると同時に、銅箔の表面の一部を溶解し、残存厚さ2~7μm、好適には3~5μmとすることにより、その後の銅メッキによるメッキアップにおいても、細密パターンを形成することができ、高密度のプリント配線板を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のアプレグ4枚の両側に外層表面ニッケル合金処理を施した銅箔を配置し(1)、積層成形して両面銅張多層板を作成し(2)、この板の下側にバックアップシートを配置して、炭酸ガスレーザーで貫通孔をあけ(3)、SUEP処理で銅箔バリ及び表層の銅箔の厚さ方向に一部を溶解し(4)、銅メッキを行う(5)工程図である。

【図2】実施例2の4層板の下側にバックアップシートを配置し(1)、炭酸ガスレーザーで貫通孔及びブラインドピア孔を形成し(2)、バックアップシート除去後にSUEP処理を施して銅箔バリ除去及び表層の銅箔の厚さ方向の一部を溶解除去し(3)、銅メッキする(4)工程図である。

【図3】比較例4の両面銅張多層板(1)の炭酸ガスレーザーによる孔あけ(2)及び銅メッキ(3)の工程図

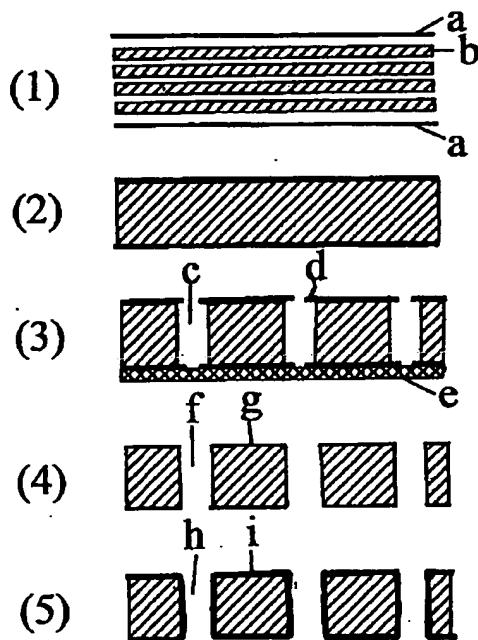
12

である。

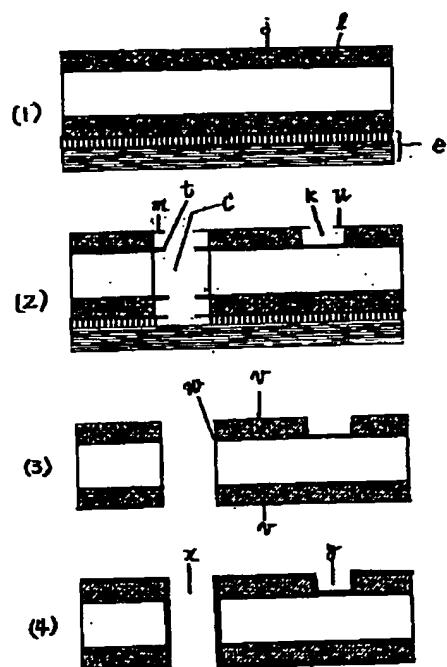
【符号の説明】

- a 外層となるシャイニ一面にニッケル合金処理を施した両面処理銅箔
- b アプレグB
- c 炭酸ガスレーザーであけた貫通孔部
- d 発生した銅箔バリ
- e バックアップシート
- f SUEP処理した貫通孔部
- 10 g SUEPで薄くなった表層銅箔
- h 銅メッキされた貫通孔部
- i 銅メッキされた表層銅箔部
- j 表層(シャイニ一面)にニッケル処理された銅箔
- k 炭酸ガスレーザーで孔あけされたブラインドピア孔部
- l 内層回路
- m 発生した4層板の外層銅箔バリ
- n 貫通孔あけ用にエッチングされた外層部分
- o 環津孔あけ用にエッチングされた内層部分
- 20 p 孔あけされて銅箔ズレを発生した貫通孔部
- q 貫通孔とズレを生じた内層銅箔部
- r 表層銅箔と貫通孔との隙間を生じた箇所
- s 銅メッキされたSUEPを未実施の貫通孔部
- t 炭酸ガスレーザー孔あけで発生した貫通孔部の内層銅箔バリ
- u 炭酸ガスレーザー孔あけで発生したブラインドピア孔部の銅箔バリ
- v SUEP処理で表層の一部をエッチング除去された外層銅箔
- 30 w SUEPされてエッチング除去された内層銅箔バリ部
- x 銅メッキされた4層板貫通孔部
- y 銅メッキされた4層板ブラインドピア孔部

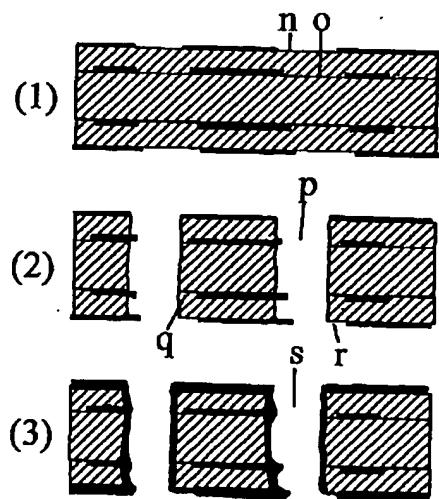
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

C 25 D 7/00

7/06

H 05 K 1/09

3/00

識別記号

F I

C 25 D 7/00

7/06

H 05 K 1/09

3/00

テーマコード(参考)

J

A

C

N

(72)発明者 加藤 祥啓

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京工場内

F ターム(参考) 4E351 AA01 BB01 BB23 BB24 BB29
BB30 BB35 DD04 DD19 DD21
DD55 GG01
4K022 AA02 AA42 BA06 BA14 BA31
BA32 DA01 EA04
4K024 AA03 AA14 AB01 BA09 BB11
BC02 DB03 DB04 GA07 GA12
GA14 GA16
4K044 AA06 AB02 BA06 BA15 BA21
BB02 BB03 BC04 BC05 BC08
CA15 CA16 CA18 CA62